

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Source: [All Sources](#) > /... / > U.S. Patents, European Patents and Patent Abstracts of Japan ⓘ  
Terms: [patno= \(6322615\)](#) ([Edit Search](#))

*JP-A 6322615; JP-A 5112964; JP-A 93112964*

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

**06322615**

November 22, 1994

CARBON FIBER AND ITS PRODUCTION

**INVENTOR:** IJIMA SUMIO; ICHIHASHI TOSHIYA

**APPL-NO:** 05112964 (JP 93112964)

**FILED:** May 14, 1993

**ASSIGNEE:** NEC CORP

**INT-CL:** D01F9/12, (Section D, Class 01, Sub-class F, Group 9, Sub-group 12); C01B31/02, (Section C, Class 01, Sub-class B, Group 31, Sub-group 02); D01F9/127, (Section D, Class 01, Sub-class F, Group 9, Sub-group 127)

**ABST:**

**PURPOSE:** To provide a carbon fiber based on graphite as the basic structure, consisting of a monolayered cylindrical graphite sheet relating to each single fiber and having an outer diameter of  $\leq 3\text{nm}$ .

**CONSTITUTION:** The carbon fiber is based on graphite as the basic structure, consists of a monolayered cylindrical graphite sheet relating to each single fiber and an outer diameter of  $\leq 3\text{nm}$ . The carbon fiber of the present invention can be obtained by feeding a hydrocarbon as feedstock gas into an arc-discharged plasma derived mainly from an inert gas to thermally decompose the hydrocarbon in the presence of a gaseous catalytic substance.

**LOAD-DATE:** June 17, 1999

Source: [All Sources](#) > /... / > U.S. Patents, European Patents and Patent Abstracts of Japan ⓘ  
Terms: [patno= \(6322615\)](#) ([Edit Search](#))  
View: Full  
Date/Time: Thursday, August 30, 2001 - 11:58 AM EDT

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-322615

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	換列記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 9/12		A 7199-3B		
C 0 1 B 31/02	1 0 1 A			
D 0 1 F 9/127		7199-3B		

審査請求 有 請求項の数5 O L (全 6 頁)

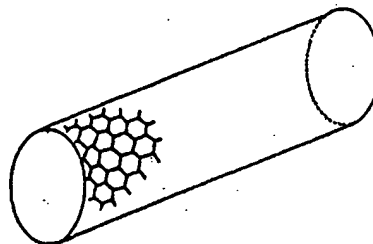
(21)出願番号	特開平5-112964	(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22)出願日	平成5年(1993)5月14日	(72)発明者	飯島 茂男 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72)発明者	市橋 毅也 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74)代理人	井理士 岩佐 健幸

(54)【発明の名称】 炭素繊維とその製造方法

(57)【要約】

【目的】 黒鉛を基本構造とする炭素繊維で、個々の繊維が単層の円筒状黒鉛シートからなり、外径が3nm以下の形状をもつ炭素繊維とその製造方法を提供する。

【構成】 円筒状黒鉛からなる黒鉛繊維において、各々の繊維が単層の円筒状黒鉛シートで、それらの外径が3nm以下の構造をもつ。この炭素繊維は、不活性ガス主体のアーク放電プラズマ中に原料ガスとして炭化水素を送り込みこれを熱分解して炭素繊維を形成する過程において、ガス状の触媒物質を介在させることにより製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素6員環構造を主構造とする黒鉛シートよりなる単層のらせん円筒構造の炭素繊維。

【請求項2】3nm以下の直径を有する請求項1記載の炭素繊維。

【請求項3】炭素6員環構造を主構造とする黒鉛シートよりなる単層のらせん円筒構造の炭素繊維を製造するに際し、

不活性ガス主体のアーク放電プラズマ中に原料ガスとして炭化水素を送り込み、これを熱分解して炭素繊維を形成する過程において、ガス状の触媒物質を介在させることを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【請求項4】前記触媒物質が金属もしくは金属炭化物である請求項3記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項5】触媒物質が遷移金属もしくは遷移金属炭化物である請求項3記載の炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、黒鉛シートからなる中空らせん円筒状繊維において、単層の円筒構造をもつ炭素繊維、とりわけ外径がナノメートルサイズの炭素繊維の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】炭素原子からなる黒鉛繊維は化学的または熱的に安定な物質であるため、工業分野で広く利用されている。本発明者は、炭素電極を用いた不活性ガスアーク放電電極堆積物中に黒鉛を基本構造とした炭素原子からなるナノメートルサイズのらせん構造をもつ新しいタイプの黒鉛繊維を発見した【ネイチャー（Nature）354、56（1991）】。この黒鉛繊維は炭素6員環を主構造としらせん構造で形成された円筒形状をもち、外径が1~30nmの極めて微細な、同心円状に円筒が配置された多重構造の黒鉛繊維であり、発見者らによりカーボンナノチューブと命名された。この多重らせん円筒構造の黒鉛繊維の発見に触発されて、仮想的単層の黒鉛らせん円筒構造物質の電気特性の理論計算が浜田らによって行われたが【フィジカルレビューレター（Physical Review Letter）誌68、1579（1992）】。それによると単層カーボンナノチューブの電気特性は、繊維の直径と、らせん構造のピッチによって、金属から半導体まで規則だつて変化することがわかった。また繊維の直径がナノメートルサイズのときに、とりわけ際立って上記の構造に依存した物性変化がみられることが予測された。この理論的研究から、多重構造をもつカーボンナノチューブではなく、直径や、らせん構造のピッチが均一な単層のナノチューブが電気素子等への応用にはさらに有用なものであることが明らかになった。

【0003】その後、エバソンらによってアーク放電法を改良することによって多重ナノチューブの収率が大幅

に向上することが報告されたが【ネイチャー（Nature）358、220（1992）】。この大量合成の報告中にも単層のナノチューブについての記載はなく、単層ナノチューブが果たして物質として安定に存在し得るものなのか、また工業的に効率の良い製造手段があるかどうか等は明らかでなく、その存在は仮説のままであった。

【0004】炭素繊維の製造法に関しては、炭素電極を炭素原料とする以外に、炭化水素を原料として用いる方法の報告がある。例えば、森本の「気相炭素繊維の製造方法」（特開昭61-194223号公報）によると、アーク放電により金属繊維から微粉末を製し、それを炭化水素を熱分解する炭素繊維生成帯に導くことによって炭素繊維が作製できると報告されている。また河内らの「新規な炭素繊維の製造方法」（特開昭59-152298号公報）によると、炭化水素をキャリアガスと一緒に直流アーク放電中で熱分解し、分解された炭化水素ガスを金属微粒子が散布された炭素繊維生成帯に導いて炭素繊維を作製する方法を開示した。

【0005】しかしながらいすれの発明においても、作製された炭素繊維はミクロン（ $\mu\text{m}$ ）前後の直径をもつ太いもので、ナノメートルサイズの単層ナノチューブは作製されていなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のカーボンナノチューブは通常数個以上の円筒状黒鉛層が同心円状に形成されたものであり、また円筒の大きさは一定していない。従って、従来のカーボンナノチューブの電気特性や化学的特性には大きなばらつきがある。カーボンナノチューブの工業的応用においては、カーボンナノチューブの形状の制御された、例えば一定の太さで、単層または円筒の数が揃ったカーボンナノチューブが必要である。

【0007】本発明は、こうした課題を克服するために成されたものであり、本発明の目的は、単層の黒鉛層からなる直径が3nm以下の円筒でかつ円筒のサイズが比較的揃ったカーボンナノチューブとその製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者等は、従来行われている炭素アーク法によるカーボンナノチューブの製造法とは異なるカーボンナノチューブの製造方法を開発した。従来法では、希ガス雰囲気中に設置された二つの炭素電極間に直流電圧を印加し、炭素アークを発生させると、負電極上に炭素からなる固形物が堆積する。この堆積物の中にカーボンナノチューブが形成されている。

【0009】本発明では、従来法で用いる炭素電極の一方を金属にして、アーク放電を起こさせるものである。また雰囲気ガスとして、希ガスと炭化水素ガスの混合ガ

スを用いることが特徴である。この場合、炭化水素ガスはカーボンナノチューブの原料として消費される。この方法では、金属蒸気が電極近傍に発生し、容器内のガス中に金属または金属炭化物の超微粒子が形成される。電極付近にある炭化水素ガスは、金属蒸気と接触してカーボンナノチューブとしてガス中に成長する。金属微粒子を触媒として炭素繊維を成長させる方法はよく知られ、炭素繊維の先端には金属微粒子が付着している〔結晶成長ジャーナル(J. of Crystal Growth), 66, 632(1984)〕。本発明による製造方法で作られる炭素繊維には、金属または金属炭化物の微粒子の付着は認められない。こうして得られるカーボンナノチューブは、チューブの外径が3nm以下で、全てのチューブは単層の黒鉛シートから成っている。

#### 【0010】

【作用】本発明は、希ガスと炭化水素ガスの混合ガス雰囲気中で、黒鉛電極と金属電極の間に直流放電によって、カーボンナノチューブを成長させる製造方法を基本とし、従来のカーボンナノチューブとは異なる構造の黒鉛繊維を得るものである。従来法では、カーボンナノチューブは炭素電極上に成長するため、カーボンナノチューブの生産効率が低く、大量生産の目的に対しては十分ではない。本発明では、原料になる炭素は炭化水素ガスとして、反応容器内に連続して供給され、またカーボンナノチューブはガス中で生成されるため、連続生産が可能である。したがってカーボンナノチューブの大量生産の道を拓くものである。

【0011】本発明の方法で得られたカーボンナノチューブの電子顕微鏡観察によれば、どのチューブの直径も約1nmで、直径の揃ったカーボンナノチューブが作られている。またどのチューブも単層の円筒であることも明らかにされた。チューブの先端は閉じられており、カーボンナノチューブの長さは数十nmに成長しているものも認められた。

【0012】従来法で生成されるカーボンナノチューブの特徴の一つは、黒鉛円筒上の6員環がらせん構造をもつように配列されていることである。本発明で得られる直径の揃った単層黒鉛のカーボンナノチューブにも、このらせん構造があることが、電子回折図形の解析から確認された。

#### 【0013】

【実施例】以下に本発明の実施例を図面を参照して説明する。

【0014】図1は、本発明に係る単層の黒鉛層からなる直径が3nm以下の円筒でかつ円筒のサイズが比較的揃ったカーボンナノチューブを示す。図2は、このような単層黒鉛カーボンナノチューブをアルゴンガスとメタンガスの混合ガス雰囲気中で形成する装置の一例を示したものである。

【0015】まず一對の電極を真空容器1の中央に配置

する。電極の一方は直径10mmの炭素棒2で、他方は直径20mmの円筒状の炭素ブロック3で、その上部には凹みが設けられ、この凹み内には金属電極4を構成する鉄片が設けられる。炭素棒2は水冷手段12をもつ支持棒13に固定され、支持棒13はアーク放電電源14の正の導電端子15に接続されている。他方、金属電極4を構成する鉄片を保持する炭素ブロック3には水冷手段16が設けられ、この炭素ブロック3は、電気的絶縁体17で真空容器1とは絶縁され、負の導電端子18に接続されている。

【0016】正の電極2、13は電気的絶縁体19を経て可動装置20に連結されている。この可動装置20により炭素電極2を上下に移動させることにより、炭素電極2と金属電極4とのギャップが適当に調整される。

【0017】放電による発熱による装置の温度上昇を防ぐために、真空容器1には水冷管21が付けられている。

【0018】真空容器1内の上部には、電極近傍で生成されたカーボンナノチューブを捕集する捕集器22が設けられている。

【0019】以上の構成の装置において、容器1内を真空排気系5で排気する。所定の圧力、たとえば、圧力計6によって10<sup>-6</sup>Torr程度になった段階で真空バルブ7を閉じ、ガス供給系8の真空バルブ10を開きよりアルゴンガスを供給する。圧力計6により圧力を測定し、所定圧力(例えば150Torr)になるように設定する。次にメタンガス供給系9の真空バルブ11を開きメタンガスを供給する。圧力計6により圧力を測定し、所定の圧力(例えば50Torr)になるように設定する。

【0020】放電電圧を30V、放電電流を200Aに設定してアーク放電を10分間持続させる。消費されるメタンガスを捕集するために、流量計23を調整して容器内の圧力が所定の値を保つようにする。電極近傍で生成されたカーボンナノチューブは、容器内のガスの対流により電極上方に上り、捕集器22によって集められる。その結果、捕集器22に黒色の煙が捕集される。この煙は、カーボンナノチューブとセメントナイト(Fe<sub>3</sub>C)の超微粒子の混合体である。

【0021】この装置で得られたカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を、図3に示した。カーボンナノチューブの外径はおおよそ1nmで、どのカーボンナノチューブも単層の円筒状黒鉛シートであることが分かる。

【0022】図4は、単層ナノチューブの直径分布を電子顕微鏡のもとで実測した例である。横軸はナノチューブの直径を、縦軸は相対頻度を示している。チューブの長さは長いもので100nmに達する。

【0023】アルゴンガスの圧力を300Torr、またメタンガスの圧力を50Torrにするとカーボンナノチューブの生成量が減少した。また雰囲気ガスをヘリ

ウムにして圧力を300 Torr、メタンガスを50 Torrにすると、カーボンナノチューブの生成は僅かに減少した。

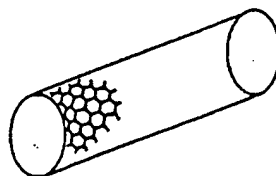
【0024】以上のカーボンナノチューブの製造過程の再現性は十分であった。

【0025】本発明の有効な変形として、触媒物質として鉄以外の金属あるいは金属炭化物、とりわけ遷移金属かその炭化物を用いる方法が考えられる。また炭素電極を用いることが本発明の本質でないことはもちろんである。炭素原料として炭化水素を気相でアーク放電プラズマ中で熱分解したもののみを用いることも可能である。本発明の本質的部分は、プラズマ中に炭素原料と、微粒子状ではなくガス状の触媒物質とが共存するところにある。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、従来のカーボンナノチューブとは異なる単層の円筒状黒鉛シートから成るカーボンナノチューブが得られる。得られたカーボンナノチューブの円筒径は3 nm以下であり、1 nmのものが大部分を占めている。カーボンナノチューブの電気特性はそのサイズに依存し、半導体になったり金属的になることが報告されているが、単層の黒鉛シートではほぼ均一径のカーボンナノチューブが生成されたことにより、カーボンナノチューブの電気特性の制御が容易になり、電子デバイスへの応用の道が拓けることになる。また単層のカーボンナノチューブを種にして、化学的蒸着法などにより新たに単層カーボンナノチューブの表面に新たに黒鉛円筒を成長させることにより、円筒の数を制御したカーボンナノチューブを製造する道が拓ける。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る単層黒鉛カーボンナノチューブを示す図である。

【図2】単層カーボンナノチューブ形成装置の概略図である。

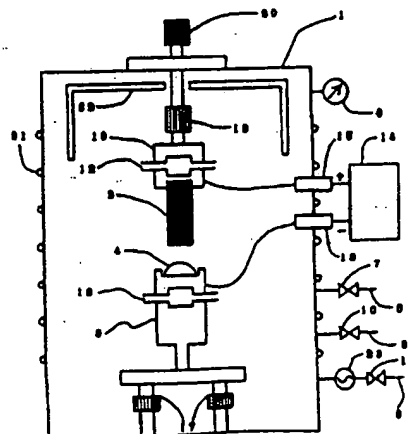
【図3】カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真である。

【図4】単層ナノチューブの直径分布を電子顕微鏡のもとで実測した例を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 真空容器
- 2 炭素棒電極
- 3 炭素ブロック
- 4 金属電極
- 5 真空排気系
- 6 圧力計
- 7, 10, 11 真空バルブ
- 8 アルゴンガス供給系
- 9 メタンガス供給系
- 12, 16 水冷手段
- 13 支持棒
- 14 電源
- 15 放電電極導電端子(正)
- 17, 19 電気的絶縁体
- 18 放電電極導電端子(負)
- 20 可動装置
- 21 水冷管
- 22 捕集器
- 23 ガス流量計

【図2】



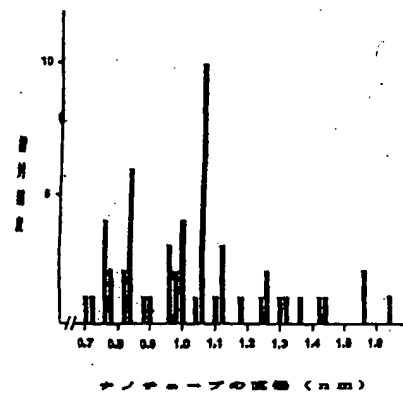
(5)

特開平6-322615

【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成5年5月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

(6)

特開平6-322615



【手続補正書】

【提出日】平成5年10月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】カーボンナノチューブの結晶形状を写した電子顕微鏡写真である。